

5

## **HITZEHÄRTENDE ZUSAMMENSETZUNGEN MIT TIEFTEMPERATUR-SCHLAGZÄHIGKEITSMODIFIKATOREN**

### **Technisches Gebiet**

10 Die Erfindung betrifft hitzehärtende Zusammensetzungen, welche bei tiefen Temperaturen bis  $-40^{\circ}\text{C}$  gleichzeitig eine hohe Schlagzähigkeit und gute mechanische Eigenschaften aufweisen und insbesondere als einkomponentige Klebstoffe eingesetzt werden können, sowie Schlagzähigkeitsmodifikatoren für Epoxidharze bei tiefen Temperaturen.

15

### **Stand der Technik**

In der Fertigung sowohl von Fahrzeugen und Anbauteilen oder auch Maschinen und Geräten werden anstelle oder in Kombination mit herkömmlichen Fügeverfahren wie Schrauben, Nieten, Stanzen oder  
20 Schweißen immer häufiger hochwertige Klebstoffe eingesetzt. Dadurch entstehen Vorteile und neue Möglichkeiten in der Fertigung, beispielsweise die Fertigung von Verbund- und Hybridwerkstoffen oder auch größere Freiheiten beim Design von Bauteilen. Die Klebstoffe müssen für eine Anwendung in der Fahrzeugherstellung gute Haftungen auf allen eingesetzten Untergründen,  
25 insbesondere elektrolytisch verzinkten, feuerverzinkten, und nachträglich phosphatierten Stahlblechen, beölten Stahlblechen sowie auf verschiedenen, gegebenenfalls oberflächenbehandelten, Aluminiumlegierungen aufweisen. Diese guten Haftungseigenschaften müssen besonders auch nach Alterung (Wechselklima, Salzsprühbad etc.) ohne grosse Qualitätseinbussen erhalten  
30 bleiben. Wenn die Klebstoffe als Rohbauklebstoffe im Automobilbau eingesetzt werden, ist die Beständigkeit dieser Klebstoffe gegenüber Reinigungsbädern

und Tauchlackierung (sog. Auswaschbeständigkeit) von grosser Wichtigkeit, damit die Prozess-Sicherheit beim Hersteller garantiert werden kann.

Die Klebstoffe für den Rohbau müssen unter den üblichen Einbrennbedingungen von Idealerweise 30 Min. bei 180°C aushärten. Des  
5 weiteren müssen sie aber auch bis circa 220°C beständig sein. Weitere Anforderungen für einen solchen gehärteten Klebstoff beziehungsweise der Verklebung sind die Gewährleistung der Betriebssicherheit sowohl bei hohen Temperaturen bis circa 90°C als auch bei tiefen Temperaturen bis circa -40°C. Da es sich bei diesen Klebstoffen um strukturelle Klebstoffe handelt und  
10 deshalb diese Klebstoffe strukturelle Teile verkleben, sind eine hohe Festigkeit und Schlagzähigkeit des Klebstoffes von grösster Wichtigkeit.

Herkömmliche Epoxidklebstoffe zeichnen sich zwar durch eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine hohe Zugfestigkeit aus. Bei schlag-  
15 artiger Beanspruchung der Verklebung sind klassische Epoxidklebstoffe jedoch meist zu spröde und können deshalb unter Crashbedingungen, bei denen sowohl grosse Zug- als auch Schälbeanspruchungen auftreten, den Anforderungen, insbesondere der Automobilindustrie, bei weitem nicht genügen. Ungenügend sind diesbezüglich oft besonders die Festigkeiten bei  
20 hohen, insbesondere aber bei tiefen Temperaturen (< -10°C).

In der Literatur werden im Wesentlichen zwei Methoden vorgeschlagen, wie die Sprödigkeit von Epoxidklebstoffen reduziert und damit die Schlagzähigkeit erhöht werden kann: Einerseits kann das Ziel durch die  
25 Beimengung von zumindest teilvernetzten hochmolekularen Verbindungen wie Latices von Kern/Schale-Polymeren oder anderen flexibilisierenden Polymeren und Copolymeren erreicht werden. Andererseits kann auch durch Einführung von Weichsegmenten, z.B. durch die entsprechende Modifizierung der Epoxidkomponenten, eine gewisse Zähigkeitserhöhung erreicht werden.

30 Gemäss der erstgenannten Technik entsprechend der Lehre im Patent US 5,290,857 können Epoxidharze schlagzäher gemacht werden, indem ein feines, pulverförmiges Kern/Schalenpolymer in die Epoxidmatrix eingemischt

wird. Dadurch entstehen in der hart-spröden Epoxidmatrix hochelastische Domänen, welche die Schlagzähigkeit erhöhen. Solche Kern/Schalenpolymere sind in Patent US 5,290,857 basierend auf Acrylat- oder Methacrylat-Polymere beschrieben.

- 5           Gemäss der zweitgenannten Technik werden in Patent US 4,952,645 Epoxidharz-Zusammensetzungen beschrieben, welche durch die Umsetzung mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, insbesondere di- oder trimeren Fettsäuren, sowie mit Carbonsäuren-terminierten aliphatischen oder cyclo-aliphatischen Diolen flexibilisiert wurden.
- 10   Solche Zusammensetzungen sollen sich durch eine erhöhte Flexibilität insbesondere bei tiefen Temperaturen auszeichnen.

- EP 0 343 676 beschreibt einen reaktiven Hotmelt-Epoxidklebstoff mit einem Polyurethan-Epoxid-Addukt. Dabei werden die endständigen Isocyanatgruppen von Prepolymeren mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen
- 15   Epoxidharz einer OH-Funktionalität von grösser 2 derart umgesetzt, dass ein bei Raumtemperatur fester Schmelzklebstoff erhalten wird.

- Bekannt ist auch, dass Epoxidharze mit reaktiven Elastomeren wie z.B. synthetischen Kautschuken und deren Derivaten flexibilisiert werden können. Der Haupteffekt betreffend die Zähelastifizierung beruht dabei auf der nur
- 20   teilweisen Mischbarkeit der Epoxidharze und den entsprechenden derivatisierten synthetischen Kautschuken, wodurch beim Herstellprozess heterodisperse Phasen entstehen, welche einen den Kern/Schale-Polymeren vergleichbaren Effekt haben. Die Einstellung dieser Überstruktur ist jedoch sowohl von der mengenmässigen Zusammensetzung als auch von den
- 25   Prozessführung während des Härtingsprozesses sehr abhängig. Dies führt dazu, dass eine kontinuierlich gleichbleibende Qualität sehr schwierig zu erreichen ist.

- Als besonders vorteilhaft für die Schlagzähmodifizierung von Epoxidharzen werden in EP 0307666 A1 Elastomere mit Phenolendgruppen
- 30   beschrieben, die durch Umsetzung von isocyanat-terminierten Prepolymeren mit einem hohen Überschuss an Bisphenolen hergestellt werden. Für die Formulierung mit Epoxiden nachteilig ist der hohe Phenolgehalt, der sich

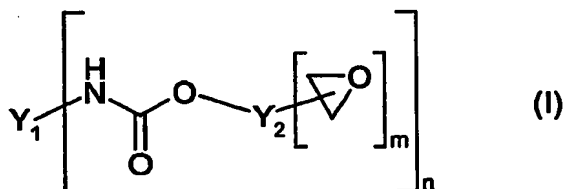
nachteilig auf die Lagerstabilität des formulierten Systems auswirken sowie bei der Aushärtung bei 180 °C zum Ausgasen führen kann.

Für die Heisshärtung der oben beschriebenen Epoxidharze werden meist latente Härter wie Dicyandiamid eingesetzt. Bekannt ist auch die  
 5 Heisshärtung mittels Phenolhärtern wie Bisphenolen oder Novolacken. Sie führen zwar vorteilhaft gehärteten Klebstoffen mit hohen Glasübergangstemperaturen, stehen jedoch aufgrund von ökologischen Aspekten in der Diskussion.

## 10 Darstellung der Erfindung

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Schlagzähigkeitsmodifikatoren für Epoxidharz-Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die insbesondere kein freies Phenol enthalten und für den Einsatz bei tiefen Temperaturen, insbesondere auch Temperaturen von  
 15 tiefer als -20°C, geeignet sind. Diese Schlagzähigkeitsmodifikatoren sollen vorzugsweise als Bestandteil von bei Raumtemperatur stabilen, einkomponentigen und hitzehärtenden Zusammensetzungen, insbesondere Klebstoffen und Schmelzklebstoffen, geeignet sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies durch den Einsatz  
 20 von Epoxidgruppen-terminierten polymeren Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erreicht werden kann:



wobei Y<sub>1</sub> für einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren nach dem  
 25 Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen steht und Y<sub>2</sub> für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids

5 / 43

nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht, und  $n = 2, 3$  oder  $4$  ist, sowie  $m = 1, 2$  oder  $3$  ist. Das Polymer der Formel (I) weist zudem mindestens ein aromatisches Strukturelement auf, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist.

5        Es hat sich gezeigt, dass dieses Polymer der Formel (I) einen guten Schlagzähigkeitsmodifikator darstellt.

Ein besonderer Aspekt der Erfindung stellt eine Zusammensetzung dar, welche mindestens ein Epoxid-Addukt A mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül sowie mindestens ein Polymer B der Formel  
10 (I) sowie mindestens ein Thixotropiermittel C, auf Basis eines Hamstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial, sowie mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, umfasst.

Diese Zusammensetzung dient insbesondere als Klebstoff und weist  
15 einen ausserordentlich hohen Schlagschälarbeitwert, insbesondere bei tiefen Temperaturen, auf.

Gemäss bevorzugten Ausführungsformen sind weiterhin Zusammensetzungen beschrieben, die zusätzlich mindestens einen Füllstoff E und/oder mindestens einen Reaktivverdünner F enthalten.

20        Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I). Es hat sich gezeigt, dass diese neuen Schlagzähigkeitsmodifikatoren eine bedeutende Schlagzähigkeits-erhöhung in Epoxidharz-Zusammensetzungen, insbesondere 1-Komponentigen hitzehärtenden Epoxidharz-Zusammensetzungen sowie bei 2-Komponenten-  
25 ten-Epoxidharz-Zusammensetzungen, bewirken.

#### **Weg zur Ausführung der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxid-Addukt A mit durchschnittlich mehr als einer  
30 Epoxidgruppe pro Molekül, mindestens ein Polymer B der Formel (I), mindestens ein Thixotropiermittel C, auf Basis eines Hamstoffderivates in

einem nicht-diffundierenden Trägermaterial und mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten.

Das Epoxid-Addukt A ist ein Epoxid-Addukt A1 oder ein Epoxid-Addukt A2.

5 Das Epoxid-Addukt A1 ist erhältlich aus der Reaktion von mindestens einer Dicarbonsäure und mindestens einem Diglycidylether. Das Epoxid-Addukt A2 ist erhältlich aus der Reaktion von mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder von mindestens einem aromatischen Alkohol und mindestens einem Diglycidylether.

10 Die zur Herstellung des Epoxid-Addukt A1 verwendete Dicarbonsäure ist vorzugsweise eine Dimerfettsäure. Als besonders geeignet gezeigt haben sich dimere C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> Fettsäuren, welche C<sub>8</sub> - C<sub>40</sub> Dicarbonsäuren darstellen.

Bei den Diglycidylethern handelt es sich vorzugsweise um ein Flüssigharz, insbesondere Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA), von 15 Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F (Die Bezeichnung „A/F“ verweist hierbei auf eine Mischung von Aceton mit Formaldehyd, welche als Edukt bei dessen Herstellung verwendet wird). Durch die Herstellungsverfahren dieser Harze bedingt, ist klar, dass in den Flüssigharzen auch höher molekulare Bestandteile enthalten sind. Solche Flüssigharze sind beispielsweise als 20 Araldite GY 250, Araldite PY 304, Araldit GY 282 (Vantico) oder D.E.R 331 (Dow) erhältlich.

Das Epoxid-Addukt A1 weist einen flexibilisierenden Charakter auf.

Das Epoxid-Addukt A2 ist erhältlich durch die Reaktion mindestens 25 eines Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder mindestens eines aromatischen Alkohols mit mindestens einem Diglycidylether. Der aromatische Alkohol ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (=Bisphenol-A), Bis(4-hydroxyphenyl)methan (=Bisphenol-F), Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (Bisphenol-S), Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, 30 Naphthochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan, 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylene-

7 / 43

bis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-M), 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,4-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-P), sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen. Als besonders bevorzugter aromatischer Alkohol ist Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon geeignet.

5 Die bevorzugten Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren sind Bis(4,-aminophenyl)sulfon und Bis(3-aminophenyl)sulfon.

Die bevorzugten Diglycidylether sind die bereits für Epoxid-Addukt A1 beschriebenen Diglycidylether.

Das Epoxid-Addukt A2 weist eine eher starre Struktur auf.

10

Besonders bevorzugt ist die gleichzeitige Anwesenheit von Epoxid-Addukt A1 und Epoxid-Addukt A2 in Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1.

Das Epoxid-Addukt A weist bevorzugt ein Molekulargewicht von 700 - 6000 Dalton, vorzugsweise 900 - 4000 Dalton, insbesondere 1000 - 3300 Dalton auf. Unter 'Molekulargewicht' oder 'Molgewicht' wird hier und im Folgenden das Molekulargewichtsmittel  $M_n$  verstanden.

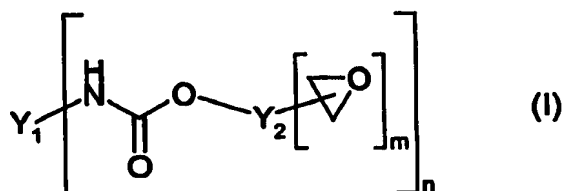
Die Herstellung des Epoxid-Adduktes A erfolgt in der dem Fachmann bekannten Weise. Vorteilhaft wird am Ende der Adduktierung noch eine Zusatzmenge des oder der für die Adduktierung verwendeten Diglycidylether zugegeben und als Epoxid-Addukt A-Vormischung eingesetzt. In dieser Epoxid-Addukt A-Vormischung beträgt der Gesamtanteil des oder der nicht reagierten Diglycidylether 12 - 50 Gewichts-%, vorzugsweise 17 - 45 Gewichts-%, bezogen auf die Gewichtsumme der Epoxid-Addukt A-Vormischung.

Unter 'Gesamtanteil' wird hier und im Folgenden jeweils die Summe aller zu dieser Kategorie gehörenden Bestandteile verstanden. Kommen beispielsweise in der Adduktierung gleichzeitig zwei verschiedene Diglycidylether vor, so ist als Gesamtanteil der Diglycidylether die Summe dieser zwei Diglycidylether zu verstehen.

Weiterhin vorteilhaft beträgt der Gewichtsanteil der Epoxid-Addukt A-Vormischung 20 - 70 Gewichts-%, vorzugsweise 35 - 65 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

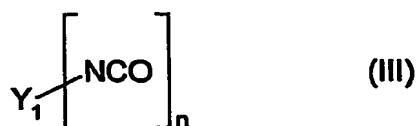
8 / 43

Das Polymer **B** ist durch Formel (I) darstellbar



In Formel (I) stellt  $Y_1$  einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren nach dem Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen dar, und  $Y_2$  steht für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen. Des weiteren stehen die Indizes  $n$  für  $n = 2, 3$  oder  $4$  und  $m$  für  $m = 1, 2$  oder  $3$ . Zudem weist das Polymer **B** mindestens ein aromatisches Strukturelement auf, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist;

Das Polymer **B** der Formel (I) ist beispielsweise erhältlich durch die Reaktion einer Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) und eines Isocyanatgruppen-terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren der Formel (III):



Zur Herstellung des Polyurethanprepolymers der Formel (III) werden mindestens ein Polyisocyanat, mindestens ein Polyphenol sowie mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer verwendet.



In der gesamten hier vorliegenden Schrift werden mit der Vorsilbe „Poly“ in „Polyisocyanat“, „Polyol“, „Polyphenol“ und „Polymerkaptan“ Moleküle bezeichnet, die formal zwei oder mehr der jeweiligen funktionellen Gruppen enthalten.

- 5 Als Polyisocyanat sind geeignet Diisocyanate, Trisocyanate oder Tetraisocyanate, insbesondere DI- oder Trisocyanate. Bevorzugt sind Diisocyanate.

- Als Diisocyanate sind geeignet aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Diisocyanate, insbesondere handelsübliche  
10 Produkte wie Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI), Toluoldiisocyanat (TDI), Tolidindiisocyanat (TODI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Trimethylhexamethyldiisocyanat (TMDI), 2,5- oder 2,6-Bis-(isocyanatomethyl)- bicyclo[2.2.1]heptan, 1,5-Naphthalindiisocyanat (NDI), Dicyclohexylmethyldiisocyanat (H<sub>12</sub>MDI), p-Phenyldiisocyanat (PPDI), m-  
15 Tetramethylxylylen diisocyanat (TMXDI), etc. sowie deren Dimere. Bevorzugt sind HDI, IPDI, TMDI, MDI, oder TDI.

- Geeignete Trisocyanate sind insbesondere Trimere oder Biurete von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten, insbesondere die Isocyanurate und Biurete der im vorherigen  
20 Absatz beschriebenen Diisocyanate.

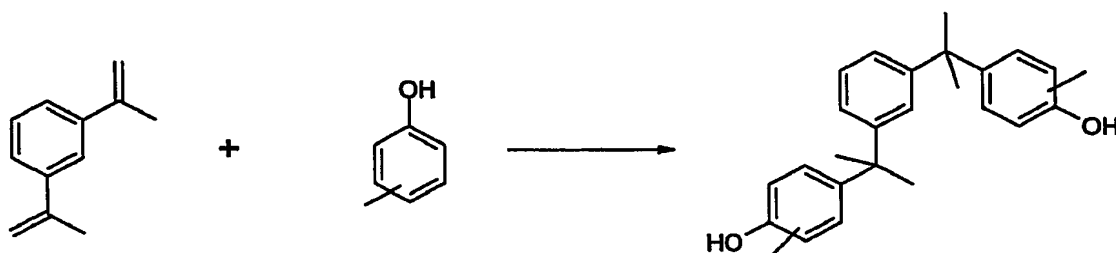
- Als Polyphenole sind insbesondere geeignet Bis-, Tris- und Tetraphenole. Hierunter werden nicht nur reine Phenole, sondern gegebenenfalls auch substituierte Phenole verstanden. Die Art der Substitution  
25 kann sehr vielfältig sein. Insbesondere wird hierunter eine Substitution direkt am aromatischen Kern, an dem die phenolische OH-Gruppe hängt, verstanden. Unter Phenole werden weiterhin nicht nur einkernige Aromaten, sondern auch mehrkernige oder kondensierte Aromaten oder Heteroaromaten verstanden, welche die phenolische OH-Gruppe direkt am Aromaten  
30 beziehungsweise Heteroaromaten aufweisen.

10 / 43

Durch die Art und Stellung eines solchen Substituenten wird unter anderem die für die Bildung des Polyurethanprepolymeren der Formel (III) nötige Reaktion mit Isocyanaten beeinflusst.

Besonders eignen sich die Bis- und Trisphenole. Als Bisphenole oder  
 5 Trisphenole sind beispielsweise geeignet 1,4-Dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxybenzol, 1,2-Dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxytoluol, 3,5-Dihydroxybenzoate, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (=Bisphenol-A), Bis(4-hydroxyphenyl)methan (=Bisphenol-F), Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (=Bisphenol-S), Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-  
 10 hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan, Phenolphthalein, Fluorescein, 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-M), 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,4-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-P), o,o-Diallyl-bisphenol-A, Diphenole und Dikresole hergestellt durch Umsetzung von Phenolen oder  
 15 Kresolen mit Di-isopropylidenbenzol, Phloroglucin, Gallsäureester, Phenol- oder Kresolnovolacke mit -OH-Funktionalität von 2.0 bis 3.5 sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen.

Bevorzugte Diphenole und Dikresole hergestellt durch Umsetzung von Phenolen oder Kresolen mit Di-isopropylidenbenzol weisen eine chemische  
 20 Strukturformel auf, wie sie entsprechend für Kresol als Beispiel nachfolgend gezeigt ist:



Besonders bevorzugt sind schwerflüchtige Bisphenole. Als meist  
 25 bevorzugt gelten Bisphenol-M, Bisphenol-S.

Weiterhin wird für die Herstellung des Polyurethanprepolymers der Formel (III) mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer verwendet. Dieses Isocyanat-reaktive Polymer weist Isocyanat-reaktive Gruppen auf, die vorzugsweise Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen, sind. Diese Isocyanat-reaktive Polymere weisen vorteilhaft ein Äquivalenzgewicht von 600 - 6000, insbesondere von 600 - 4000, bevorzugt von 700 - 2200 g/Äquivalent NCO-reaktiver Gruppen auf.

Insbesondere handelt es sich bei diesen Isocyanat-reaktiven Polymeren um Polyole, beispielsweise die folgenden handelsüblichen Polyole oder beliebige Mischungen davon:

-Polyoxyalkylenpolyole, auch Polyetherpolyole genannt, welche das Polymerisationsprodukt von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, gegebenenfalls polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder drei aktiven H-Atomen wie beispielsweise Wasser oder Verbindungen mit zwei oder drei OH-Gruppen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von sogenannten Double Metal Cyanide Complex Katalysatoren (kurz DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH oder Alkalialkoholaten. Speziell geeignet sind Polyoxypropylendiole und -triole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 - 30'000 Dalton, Polyoxybutylendiole und -triole, Polyoxypropylendiole und -triole mit einem Molekulargewicht von 400 - 8'000 Dalton, sowie sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylendiole oder -triole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

12 / 43

-Polyhydroxyterminierte Polybutadienpolyole, wie beispielsweise solche, die durch Polymerisation von 1,3-Butadien und Allylalkohol hergestellt werden;

-Styrol-Acrylnitril gepfropfte Polyetherpolyole, wie sie beispielsweise von Bayer unter dem Namen Lupranol geliefert werden;

-Polyhydroxyterminierte Acrylonitril/Polybutadien-Copolymere, wie sie beispielsweise aus Carboxylterminierten Acrylonitril/Polybutadien-Copolymere (kommerziell erhältlich unter dem Namen Hycar® CTBN von Hanse Chemie AG, Deutschland) und Epoxiden oder aus Aminoalkoholen hergestellt werden können;

-Polyesterpolyole, hergestellt beispielsweise aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride oder Ester wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton;

-Polycarbonatpolyole, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten – zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten – Alkohole mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind.

Vorteilhaft sind die Isocyanat-reaktiven Polymere di- oder höherfunktioneller Polyole mit OH-Equivalentsgewichten von 600 bis 6000 g/OH-Equivalent, insbesondere von 600 bis 4000 g/OH-Equivalent, vorzugsweise 700 - 2200 g/OH-Equivalent. Weiterhin vorteilhaft sind die Polyole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Polyethylenglycol-Polypropylenglycol-Block-Co-polymeren, Polybutylenglycolen, hydroxylierten Polybutadienen, hydroxyli-

terminierten Polybutadien-co-Acrylnitrilen, hydroxylterminierten synthetischen Kautschuken und Gemischen dieser genannten Polyole.

Im Weiteren können als Isocyanat-reaktive Polymere auch mit di- oder höherfunktionellen aminterminierten Polyethylenethern, Polypropylenethern, 5 Polybutylenethern, Polybutadienen, Polybutadien/Acrylnitrilen, wie sie zum Beispiel die unter dem Namen Hycar® CTBN von Hanse Chemie AG, Deutschland vertrieben werden, sowie weiteren aminterminierten synthetischen Kautschuken oder Gemischen der genannten Komponenten verwendet werden.

10 Es ist weiterhin möglich, dass Isocyanat-reaktive Polymere auch kettenverlängert sein können, wie sie gemäss dem Fachmann in bekannter Art und Weise aus der Reaktion von Polyaminen, Polyolen und Polyisocyanate, insbesondere aus Diamine, Diöle und Diisocyanaten, hergestellt werden können.

15 Als Isocyanat-reaktive Polymere bevorzugt sind Polyole mit Molekulargewichten zwischen 600 und 6000 Dalton ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Blockpolymeren, Polybutylenglykolen, hydroxylterminierte Polybutadiene, hydroxylterminierte Polybutadien-Acrylnitril- 20 Copolymere sowie deren Gemische.

Als Isocyanat-reaktive Polymere sind insbesondere bevorzugt  $\alpha,\omega$ -Polyalkylenglykole mit  $C_2$ - $C_6$ -Alkylengruppen oder mit gemischten  $C_2$ - $C_6$ -Alkylengruppen, die mit Amino-, Thiol- oder, bevorzugt, Hydroxylgruppen terminiert sind. Besonders bevorzugt sind Polypropylenglykol oder 25 Polybutylenglykol.

Zur Herstellung des Polyurethanprepolymers der Formel (III) aus mindestens einem Polyisocyanat, mindestens einem Polyphenol sowie mindestens einem Isocyanat-reaktiven Polymer stehen unterschiedliche 30 Möglichkeiten zur Verfügung.

In einem ersten Verfahren, „Eintopfverfahren“ genannt, wird eine Mischung von mindestens einem Polyphenol und mindestens einem Isocyanat-

reaktiven Polymer mit mindestens einem Polyisocyanat in einem Isocyanatüberschuss umgesetzt.

In einem zweiten Verfahren, „2-Schrittverfahren I“ genannt, wird mindestens ein Polyphenol mit mindestens einem Polyisocyanat in einem Isocyanatüberschuss umgesetzt und anschliessend mit mindestens einem Isocyanat-reaktiven Polymer in Unterschuss umgesetzt.

Im dritten Verfahren schliesslich, „2-Schrittverfahren II“ genannt, wird mit mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer mit einem Polyisocyanat in einem Isocyanatüberschuss umgesetzt und anschliessend mit mindestens einem Polyphenol in Unterschuss umgesetzt.

Die drei Verfahren führen zu Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren der Formel (III), die sich bei gleicher Zusammensetzung in der Sequenz ihrer Bausteine unterscheiden können. Es sind alle drei Verfahren geeignet, jedoch ist das „2-Schrittverfahren II“ bevorzugt.

Werden die beschriebenen Isocyanat-endständigen Polymere der Formel (III) aus difunktionellen Komponenten aufgebaut, zeigte sich, dass das Äquivalenz-Verhältnis Isocyanat-reaktives Polymer/Polyphenol bevorzugt grösser als 1.50 und das Äquivalenz-Verhältnis Polyisocyanat/(Polyphenol + Isocyanat-reaktives Polymer) bevorzugt grösser als 1.20 ist.

Wird die durchschnittliche Funktionalität der verwendeten Komponenten grösser als 2, so erfolgt eine raschere Molekulargewichtserhöhung als im rein difunktionellen Fall. Für den Fachmann ist klar, dass die Grenzen der möglichen Äquivalenz-Verhältnisse stark davon abhängen, ob entweder das gewählte Isocyanat-reaktive Polymer, das Polyphenol, das Polyisocyanat oder mehrere der genannten Komponenten eine Funktionalität >2 besitzen. Je nach dem können unterschiedliche Äquivalenz-Verhältnisse eingestellt werden, deren Grenzen durch die Viskosität der resultierenden Polymere bestimmt wird und die experimentell von Fall zu Fall bestimmt werden müssen.

15 / 43

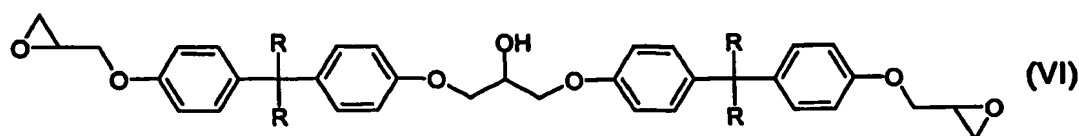
Das Polyurethanprepolymer der Formel (III) weist bevorzugt elastischen Charakter auf und zeigt eine Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  von kleiner als  $0^\circ\text{C}$ .

Die Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) weist 1, 2 oder 3  
5 Epoxidgruppen auf. Die Hydroxylgruppe dieser Monohydroxy-Epoxidverbindung (II) kann eine primäre oder eine sekundäre Hydroxylgruppe darstellen.

Solche Monohydroxy-Epoxidverbindungen lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Polyolen mit Epichlorhydrin erzeugen. Je nach Reaktionsführung entstehen bei der Umsetzung von mehrfunktionellen  
10 Alkoholen mit Epichlorhydrin als Nebenprodukte auch die entsprechenden Monohydroxy-Epoxidverbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen. Diese lassen sich durch übliche Trennoperationen isolieren. In der Regel genügt es aber, das bei der Glycidylisierungsreaktion von Polyolen erhaltene Produktgemisch aus vollständig und partiell zum Glycidylether reagiertem  
15 Polyol einzusetzen. Beispiele solcher hydroxylhaltigen Epoxide sind Trimethylolpropandiglycidylether (als Gemisch enthalten in Trimethylolpropan-triglycidylether), Glycerindiglycidylether (als Gemisch enthalten in Glycerin-triglycidylether), Pentaerythritriglycidylether (als Gemisch enthalten in Pentaerythrittetraglycidylether). Vorzugsweise wird Trimethylolpropandiglycidylether,  
20 welcher zu einem relativ hohen Anteil in üblich hergestellten Trimethylolpropan-triglycidylether vorkommt, verwendet.

Es können aber auch andere ähnliche hydroxylhaltige Epoxide, insbesondere Glycidol, 3-Glycidyloxybenzylalkohol oder Hydroxymethyl-cyclohexenoxid eingesetzt werden. Weiterhin bevorzugt ist der  $\beta$ -Hydroxyether der  
25 Formel (VI), der in handelsüblichen flüssigen Epoxidharzen hergestellt aus Bisphenol-A ( $R = \text{CH}_3$ ) und Epichlorhydrin zu etwa 15 % enthalten ist, sowie die entsprechenden  $\beta$ -Hydroxyether (VI), die bei der Reaktion von Bisphenol-F ( $R = \text{H}$ ) oder des Gemisches von Bisphenol-A und Bisphenol-F mit Epichlorhydrin gebildet werden.

16 / 43

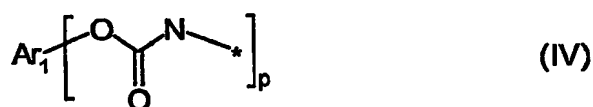


Im Weiteren können auch unterschiedlichste Epoxide mit einer  $\beta$ -Hydroxyether-Gruppe, hergestellt durch die Reaktion von (Poly-)Epoxiden mit einem Unterschuss von einwertigen Nukleophilen wie Carbonsäuren, Phenolen, Thiolen oder sec.-Aminen, eingesetzt werden.

Die freie primäre oder sekundäre OH-Funktionalität der Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) lässt eine effiziente Umsetzung mit terminalen Isocyanatgruppen von Prepolymeren zu, ohne dafür unverhältnismässige Überschüsse der Epoxidkomponente einsetzen zu müssen.

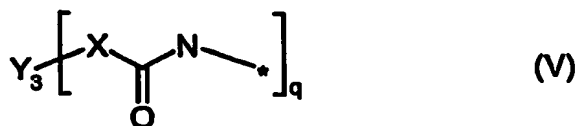
Zur Umsetzung der Polyurethanprepolymeren der Formel (III) können stöchiometrische Mengen Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) oder ihrer Mischungen eingesetzt werden. Von der Stöchiometrie in Bezug auf dessen Äquivalente OH-Gruppen respektive Isocyanatgruppen kann abgewichen werden. Das Verhältnis  $[\text{OH}]/[\text{NCO}]$  beträgt 0.6 bis 3.0, vorzugsweise 0.9 bis 1.5, insbesondere 0.98 bis 1.1.

Das Polymer B weist mindestens ein aromatisches Strukturelement auf, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist. Dieses Strukturelement lässt sich durch Formel (IV) veranschaulichen. Weiterhin ist gleichzeitig in der Polymerkette des Polymers B ein zweites Strukturelement vorhanden, welches sich durch Formel (V) veranschaulichen lässt:





17 / 43



Der Index  $p$  steht für die Werte 2, 3 oder 4, insbesondere  $p = 2$  oder 3, während der Index  $q$  die Werte 2, 3 oder 4, insbesondere  $q = 2$  oder 3, darstellt. Weiterhin steht  $X$  für S, O oder NH, insbesondere für O. Der Rest  $\text{Ar}_1$  stellt einen  $p$ -valenten, gegebenenfalls substituierten, Arylrest, dar. Der Rest  $\text{Y}_3$  stellt einen  $q$ -wertigen Rest eines, gegebenenfalls kettenverlängerten, Isocyanat-reaktiven Polymers nach dem Entfernen der endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen dar. Schliesslich stellt  $*$  in Formel (IV) und (V) die Verbindung die Anbindungsstelle zum Rest der Polymerkette dar. Diese Strukturelemente resultieren durch die bereits beschriebenen Reaktionen zur Herstellung des Polymeren B.

Das Polymer B weist vorteilhaft einen elastischen Charakter auf und ist weiterhin vorteilhaft in Epoxidharzen löslich oder dispergierbar.

Das Polymer B kann bei Bedarf und je nach der resultierenden Viskosität mit weiteren Epoxidharzen verdünnt werden. Bevorzugt sind hierzu Diglycidylether von Bisphenol-A, Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F, sowie die weiter unten beschriebenen epoxidgruppentragenden Reaktivverdünner F, insbesondere Hexandiol diglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether und Trimethylolpropan triglycidylether.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Polymeren B 5 – 40 Gewichts-%, vorzugsweise 7 – 35 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

Weiterhin enthält die Zusammensetzung mindestens ein Thixotropiermittel C, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial. Die Herstellung von solchen Harnstoffderivaten und Trägermaterialien sind im Detail in der Patentanmeldung EP 1 152 019 A1

beschrieben. Das Trägermaterial ist vorteilhaft ein blockiertes Polyurethanprepolymer C1, insbesondere erhalten durch Umsetzung eines trifunktionellen Polyetherpolyols mit IPDI und anschließender Blockierung der endständigen Isocyanatgruppen mit Caprolactam.

- 5 Das Harnstoffderivat ist ein Umsetzungsprodukt eines aromatischen monomeren Diisocyanates mit einer aliphatischen Aminverbindung. Es ist auch durchaus möglich, mehrere unterschiedliche monomere Diisocyanate mit einer oder mehreren aliphatischen Aminverbindungen oder ein monomeres Diisocyanat mit mehreren aliphatischen Aminverbindungen umzusetzen. Als  
10 besonders vorteilhaft hat sich das Umsetzungsprodukt von 4,4'-Diphenylmethylen-diisocyanat (MDI) mit Butylamin erwiesen.

- Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Thixotropiermittels C 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 7 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung. Der Anteil des Harnstoffderivats beträgt  
15 vorteilhaft 5 - 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 - 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels C.

- Die erfindungsgemässe Zusammensetzung enthält weiterhin mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur  
20 aktiviert wird. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um einen Härter, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine und deren Derivate. Weiterhin möglich sind katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe wie 3-Chlor-4-Methylphenylharnstoff (Chlortoluron), oder Phenyl-Dimethylharnstoffe, insbesondere p-Chlorphenyl-  
25 N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Weiterhin können Verbindungen der Klasse der Imidazole und Amin-Komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Dicyandiamid.

- 30 Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Härters D 1 - 10 Gewichts-%, vorzugsweise 2 - 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Füllstoff E. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Glimmer, Talk, Kaolin, Wollastonit, Feldspat, Chlorit, Bentonit, Montmorillonit, Calciumcarbonat (gefällt oder gemahlen), Dolomit, Quarz, Kieselsäuren (pyrogen oder gefällt), Cristobalit, Calciumoxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumoxid, Keramikhohlkugeln, Glashohlkugeln, organische Hohlkugeln, Glaskugeln, Farbpigmente. Als Füllstoff E sind sowohl die organisch beschichteten als auch die unbeschichteten kommerziell erhältlichen und dem Fachmann bekannten Formen gemeint.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des gesamten Füllstoffs E 5 – 30 Gewichts-%, vorzugsweise 10 – 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen epoxidgruppentragenden Reaktivverdünner F. Bei diesen Reaktivverdünnern F handelt es sich insbesondere um:

- Glycidylether von monofunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C<sub>4</sub> - C<sub>30</sub> Alkoholen, z.B. Butanoglycidylether, Hexanoglycidylether, 2-Ethylhexanoether, Allylglycidylether, Tetrahydrofurfuryl- und Furfurylglycidylether, Trimethoxysilylglycidylether etc.

- Glycidylether von difunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> Alkoholen, z.B. Äthylenglykol-, Butandiol-, Hexandiol-, Oktandiolglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether etc.

- Glycidylether von tri- oder polyfunktionellen, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen Alkoholen wie epoxidiertes Rhizinöl, epoxidiertes Trimethylolpropan, epoxidiertes Pentaerythrol oder Polyglycidylether von aliphatischen Polyolen wie Sorbitol, Glycerin, Trimethylolpropan etc.

20 / 43

- Glycidylether von Phenol- und Anilinverbindungen wie Phenylglycidylether, Kresolglycidylether, p-tert.-Butylphenylglycidylether, Nonylphenolglycidylether, 3-n-Pentadecenyl-glycidylether (aus Cashewnuss-Schalen-Öl), N,N-Diglycidylanilin etc.

- 5           - Epoxidierte Tertiäre Amine wie N, N-Diglycidylcyclohexylamin etc.
- Epoxidierte Mono- oder Dicarbonsäuren wie Neodecansäureglycidylester, Methacrylsäureglycidylester, Benzoesäureglycidylester, Phthalsäure-, Tetra- und Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Diglycidylester von dimeren Fettsäuren etc.
- 10           - Epoxidierte di- oder trifunktionelle, nieder- bis hochmolekulare Polyetherpolyole wie Polyethylenglycol-diglycidylether, Polypropyleneglycol-diglycidylether etc.

          Besonders bevorzugt sind Hexandiol diglycidylether, Polypropylen-  
15 glycoldiglycidylether und Polyethylenglycoldiglycidylether.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des epoxidgruppentragenden Reaktivverdünners F 1 – 7 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 6 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

- 20           Es hat sich gezeigt, dass sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung besonders als einkomponentige Klebstoffe eignen. Insbesondere sind hiermit hitzehärtende einkomponentige Klebstoffe realisierbar, die sich durch eine hohe Schlagzähigkeit sowohl bei höheren  
25 Temperaturen und vor allem bei tiefen Temperaturen, insbesondere zwischen 0°C bis -40°C auszeichnen. Solche Klebstoffe werden für das Verkleben von hitzestabilen Materialien benötigt. Unter hitzestabilen Materialien werden Materialien verstanden, welche bei einer Aushärtetemperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C zumindest während der Aushärtezeit formstabil  
30 sind. Insbesondere handelt es sich hierbei um Metalle und Kunststoffe wie ABS, Polyamid, Polyphenylenether, Verbundmaterialien wie SMC, ungesättigte Polyester GFK, Epoxid- oder Acrylatverbundwerkstoffe. Bevorzugt ist die

21 / 43

Anwendung, bei der zumindest ein Material ein Metall ist. Als besonders bevorzugte Verwendung gilt das Verkleben von gleichen oder verschiedenen Metallen, insbesondere im Rohbau in der Automobilindustrie. Die bevorzugten Metalle sind vor allem Stahl insbesondere elektrolytisch verzinkter, 5 feuerverzinkter, beölter Stahl, Bonazink-beschichteter Stahl, und nachträglich phosphatierter Stahl, sowie Aluminium insbesondere in den im Autobau typischerweise vorkommenden Varianten.

Mit einem Klebstoff basierend auf einer erfindungsgemässen 10 Zusammensetzung kann vor allem die gewünschte Kombination von hoher Crashfestigkeit und hoher sowie tiefer Einsatztemperatur erreicht werden.

Ein solcher Klebstoff wird zuerst mit den zu verklebenden Materialien bei einer Temperatur von zwischen 10° C und 80°C, insbesondere zwischen 10°C und 60°C, kontaktiert und später ausgehärtet bei einer Temperatur von 15 typischerweise 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C,.

Selbstverständlich können mit einer erfindungsgemässen Zusammensetzung neben hitzehärtenden Klebstoffen auch Dichtmassen oder Beschich- 20 tungen realisiert werden. Ferner eignen sich die erfindungsgemässen Zusammensetzungen nicht nur für den Automobilbau sondern auch für andere Anwendungsgebiete. Besonders naheliegend sind verwandte Anwendungen in Transportmittelbau wie Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge oder im Bau von Gebrauchsgütern wie beispielsweise Waschmaschinen.

25 Die mittels einer erfindungsgemässen Zusammensetzung verklebten Materialien kommen bei Temperaturen zwischen typischerweise 100°C und -40°C, vorzugsweise zwischen 80°C und -40°C, insbesondere zwischen 50°C und -40°C zum Einsatz.

30 Die Zusammensetzungen weisen typischerweise Bruchenergie, gemessen nach DIN 11343, von mehr als 10.0 J bei -20°C und mehr als 7.0 J

22 / 43

bei  $-40^{\circ}\text{C}$  auf. Bevorzugt sind Bruchenergien von mehr als 11.0 J bei  $-20^{\circ}\text{C}$  und von mehr als 9.0 J bei  $-40^{\circ}\text{C}$ .

In einer speziellen Weise sind auch Schmelzklebstoffe auf der Basis  
5 der erfindungsgemässen Zusammensetzung realisierbar. Hierbei werden  
zusätzlich die beim Epoxid-Addukt A entstehenden Hydroxygruppen mit  
Polyisocyanat, beziehungsweise einem Polyisocyanat-Prepolymer, umgesetzt.  
Dadurch wird die Viskosität erhöht, und eine Warmapplikation erforderlich.

10 Ein weiterer Aspekt der Erfindung sind neue Epoxidgruppen-  
terminierter Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) des Polymeren B,  
deren detaillierte Konstitution und Wege zur Herstellung bereits weiter vorne  
beschrieben worden sind.

Es hat sich gezeigt, dass diese Epoxidgruppen-terminierten  
15 Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) Epoxidharz-haltigen Zusammen-  
setzungen beigelegt werden können. Es sind Systeme möglich, welche auch  
ohne Addukte formuliert werden können. Es sind sowohl einkomponentige als  
auch zwei- oder mehrkomponentige Systeme möglich, die raumtemperatur-  
härtend oder hitzehärtend sein können. Neben den bereits beschriebenen  
20 hitzehärtenden 1-Komponenten Zusammensetzungen eignen sie sich auch gut  
bei 2- oder Mehr-Komponenten Epoxidharzzusammensetzungen, ins-  
besondere für solche, deren zweite Komponente ein Amin- beziehungsweise  
ein Polyaminhärter oder ein Merkaptan- beziehungsweise eine Polymerkaptan-  
härter darstellt. Die Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren  
25 der Formel (I) werden der Härterkomponente zugegeben, wobei ein oder  
mehrere Addukte gebildet werden, oder, vorzugsweise, derjenigen  
Komponente zugegeben, welche das Epoxidharz enthält. Weitere, weniger  
bevorzugte, Möglichkeiten sind die Zugabe eines Epoxidgruppen-terminierten  
Schlagzähigkeitsmodifikators direkt bei der Applikation oder die Zugabe als  
30 Bestandteil einer dritten oder weiteren Komponente bei der Applikation.

Die Aushärtungstemperatur solcher 2- oder Mehr-Komponenten-  
Epoxidharzzusammensetzungen ist vorzugsweise zwischen  $10^{\circ}\text{C}$  und  $60^{\circ}\text{C}$ ,

insbesondere zwischen 15°C und 50°C. Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) eignen sich insbesondere als Zusatz zu 2-Komponenten Epoxidharzklebstoffen. Die Erhöhung der Schlagzähigkeit ist hierbei nicht auf tiefe Temperaturen beschränkt.

- 5 Von besonderem Interesse ist die partielle Vorhärtung der erfindungsgemässen Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähigkeitsmodifikatoren durch Polyamine oder Polymerkaptane, insbesondere durch Diamine und Dimerkaptane. Dadurch kann das 2-Komponentige System so eingestellt werden, dass der Klebstoff durch eine partielle Vorvernetzung eine hoch  
10 viskose bis gummiartige Konsistenz erhält, welche die Auswaschbeständigkeit in Waschprozessen bei Temperaturen bis 70°C gewährleistet.

- Diese Zusammensetzungen, insbesondere Klebstoffe, werden unmittelbar vor der Applikation mit einem 2- oder Mehr-Komponentenmischgerät auf die zu kontaktierenden Materialien aufgetragen. Solche 2- oder  
15 Mehrkomponentenklebstoffe können sowohl im Automobilbau als auch im Transportmittelbau (Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge) oder im Bau von Gebrauchsgütern wie beispielsweise Waschmaschinen, aber auch im Bausektor beispielsweise als versteifende Strukturklebstoffe (u.a. Verbundwerkstoffe etc.) eingesetzt werden.

- 20 Ein solcher zweikomponentiger Klebstoff kann beispielsweise derart formuliert sein, dass der Schlagzähigkeitsmodifikators Bestandteil der ersten Komponente ist und mindestens ein Polyamin oder mindestens ein Polymerkaptan Bestandteil der zweiten Komponente ist.

- Solche Klebstoffe weisen nach dem Mischen und Aushärten ebenfalls  
25 gute Haftung auf den bereits oben beschriebenen Untergründen auf.

### Beispiele

- Im Folgenden sollen einige Beispiele aufgezeigt werden, welche die  
30 Erfindung weiter veranschaulichen, den Umfang der Erfindung aber in keiner Weise beschränken sollen. Die in den Beispielen verwendeten Rohstoffe sind in Tabelle1 aufgelistet.

<b>Verwendete Rohstoffe</b>	<b>Lieferant</b>
Dimerisierte C18-Fettsäure (Pripol 1013)	Uniqema
Triphenylphosphin	Fluka AG
Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (= Bisphenol-S)	Fluka AG
Bisphenol-A-diglycidylether (= DGEBA)	Vantico
Polypropylenglycol-diglycidylether (ED-506)	Asahi-Denka Kogyo
Dicyandiamid (= Dicy)	Degussa
Isophoron-diisocyanat (= IPDI)	Degussa-Hüls
Caprolactam	EMS Chemie
N-Butylamin	BASF
4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat (= MDI)	Bayer
2,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat (= TMDI)	Degussa-Hüls
Hexandiol-diglycidylether	Prümmer
Desmophen 3060 BS (Trifunktionelles Polypropylenglykol, OH-Equivalentgewicht = 1000 g/OH-Equivalent)	Bayer
PolyTHF 2000 / PolyTHF2900 (Difunktionelles Polybutylenglykol, OH-Equivalentgewicht = 1000 bzw. 1450 g/OH-eq.)	BASF
Liquiflex P (Hydroxyterminiertes Polybutadien, OH-Equivalentgewicht = ca. 1200 g/OH-Equivalent)	Petroflex
Priplast 2033 (hydroxyterminierte dimerisierte C18-Fettsäure)	Uniqema
Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decan (= TCD-DM)	Aldrich
4,4'-Isopropyliden-dicyclohexanol(= hydriertes Bisphenol-A,=A/H)	Aldrich
Bisphenol-A	Fluka AG
4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylene-bis-(1-Methylethyliden)] (=Bisphenol-M)	Mitsui Chemicals
Resorcin	Fluka AG
Phenolphthalein	Fluka AG
o-Kresol	Fluka AG
Lewatit 1131 (anionisches Ionentauscherharz)	BASF
1,3-Diisopropenyl-benzol (= m-DIPEP)	Cytec

Tabelle1. Eingesetzte Rohstoffe.



25 / 43

Allgemeine Herstellung des Epoxidadduktes A, beziehungsweise der Epoxid-Addukt A-Vormischung:

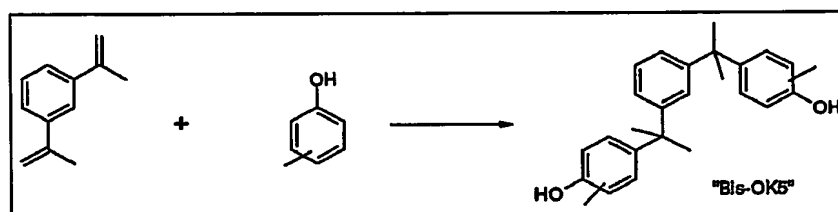
Beispiel für Epoxid-Addukt A-Vormischung: A-VM1

- 5 Bei 110°C wurden unter Vakuum und Rühren 123.9 g einer dimeren Fettsäure, 1.1 g Triphenylphosphin sowie 71.3 g Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon mit 658 g eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 5.45 eq/kg 5 Stunden lang umgesetzt, bis eine konstante Epoxidkonzentration von 2.82 eq/kg erreicht war. Nach dem Ende der Reaktion wurden dem
- 10 Reaktionsgemisch A zusätzlich 187.0 g flüssigen DGEBA-Epoxidharzes zugegeben.

Beispielhafte Herstellung eines monohydroxylhaltigen Epoxides

- Trimethylolpropanglycidylether wurde gemäss dem Verfahren in Patent
- 15 US 5,668,227, Beispiel 1 aus Trimethylolpropan und Epichlorhydrin mit Tetramethylammoniumchlorid und Natronlauge hergestellt. Man erhält ein gelbliches Produkt mit Epoxidzahl von 7.5 eq/kg und einem Hydroxylgruppengehalt von 1.8 eq/kg. Aus dem HPLC-MS Spektrum kann geschlossen werden, dass im Wesentlichen ein Gemisch von Trimethylolpropandiglycidylether und
- 20 Trimethylolpropantriglycidylether vorliegt.

Beispielhafte Herstellung eines Bisphenols (Bis-OK5)



25

864 g (8.0 mol) o-Kresol und 100 g Lewatit-1131 (Katalysator) wurden bei einem Druck von 0.05 bar auf 67°C erwärmt und es wurden 50 ml H<sub>2</sub>O (ex Lewatit-1131) abdestilliert. Anschliessend wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre

26 / 43

während 1 h 316 g (2.0 mol) m-DIPEP zugetropft, wobei die Temperatur langsam auf 105°C anstieg. Es wurde für 3 h bei 95°C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt. Danach wurde der Katalysator über ein Drahtnetz abfiltriert. Bei einem Druck von 0.05 bar wurde anschliessend die Temperatur während 1 h schrittweise auf 230°C erhöht, wobei insgesamt 500 ml o-Kresol abdestilliert werden konnten. Auf diese Weise wurden 680 g einer hochviskosen, honiggelben Masse mit einem Restmonomergehalt von 0.58 % und einem OH-Gehalt von ca. 5 eq/kg erhalten.

10 Im Folgenden werden unterschiedliche Beispiele der Herstellung des Polymers B der Formel (I) gezeigt.

**Beispiel eines Polymers B (erfindungsgemäss): B-01**

200 g PolyTHF 2000 (OH-Zahl 57.5 mg/g KOH) wurden 30 Minuten unter Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 47.5 g IPDI und 0.04 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 3.6% nach 2.5 h geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 3.7%). Danach wurden 17.7 g Bisphenol-M zugegeben (Verhältnis NCO / OH : 0.45) und es wurde unter Vakuum bei 90°C wiederum bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 2.1% nach 3 h weitergerührt (theoretischer NCO-Gehalt: 2.0%). Anschliessend wurden 78.1 g des oben beschriebenen Trimethylolpropanglycidylethers als monohydroxylhaltiges Epoxid der Formel (II) zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum weitergerührt, bis der NCO-Gehalt nach weiteren 3h unter 0.1% gesunken war. Nach Abschluss der Reaktion wurden 82.9 g DGEBA zugegeben (1/3 der Masse des unblockierten, NCO-endständigen Prepolymers). So wurde ein klares Produkt mit einem Epoxid-Gehalt („End-EP-Gehalt“) von 2.51 eq/kg erhalten.

**Weitere Polymere B (erfindungsgemäss): B-02 bis B-09**

Tabelle 2 weist weitere Beispiele für Polymere, wie sie in erfindungsgemässen Zusammensetzungen zum Einsatz kommen. Diese Polymere werden in gleicher Weise wie Beispiel **B-01** hergestellt.

5

**Beispiel eines Polymers P (nicht erfindungsgemäss): P-01**

200 g PolyTHF 2000 (OH-Zahl 57.5 mg/g KOH) wurden 30 Minuten unter Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 47.5 g IPDI und 0.04 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei  
10 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 3.6% nach 2.5 h geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 3.7%). Anschliessend wurden 123.7 g des oben beschriebenen Trimethylolpropanglycidylethers als monohydroxylhaltiges Epoxid der Formel (II) zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum weitergerührt, bis der  
15 NCO-Gehalt nach weiteren 3h unter 0.1% gesunken war. Nach Abschluss der Reaktion wurden 82.5 g DGEBA zugegeben (1/3 der Masse des unblockierten, NCO-endständigen Prepolymers). So wurde ein klares Produkt mit einem Epoxid-Gehalt („End-EP-Gehalt“) von 3.15 eq/kg erhalten.

**P-01** enthält also keine Polyphenol-Struktureinheiten in der Polymerkette.

20

**Weitere Beispiele Polymere P (nicht erfindungsgemäss): P-02 bis P-05**

Die Polymere **P-02** bis **P-05** werden nach Tabelle 2 in gleicher Weise wie das Polymer **P-01** beziehungsweise analog zu **B-01** hergestellt. Bei Polymer **P-02** wurde die gleiche Menge Bisphenol-M wie in Beispiel **B-01**  
25 verwendet, allerdings wurde Bisphenol-M es ganz am Schluss der Synthese im heissen Polymer gelöst. Das Polymer **P-02** enthält demzufolge freies, ungebundenes Bisphenol-M. Die Polymeren **P-03**, **P-04** und **P-05** enthalten anstelle des Bisphenols-M des Beispiels **B-01** aliphatische Diole.

30

		B-01	B-02	B-03	B-04	B-05	B-06	B-07	B-08	B-09	P-01	P-02	P-03	P-04	P-05
Polyole	OH-Zahl [mg/g KOH]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
pTHF2000	57.5	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0			160.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0
pTHF2900	40.6							200.0	200.0						
Liquiflex-P	45.0									40.0					
Polyisocyanate	Equiv.Gewicht [g/eq]														
IPDI	111.2	47.5	47.5	47.5	47.5		47.5	33.9	33.9	46.8	47.5	47.5	47.5		47.5
TMDI	105.0					45.9								45.9	
Polyphenole	Equiv.Gewicht [g/eq]														
Bisphenol-M	173.0	17.7							12.2	16.9		(17.7*)			
Resorcin	55.1		5.4												
Bisphenol-A	114.2			11.6				7.7							
Bisphenol-S	125.1				12.9										
Phenolphthalein	159.2					15.9									
Bis-OK5	ca. 200						20.2								
Diols	OH-Zahl [mg/g KOH]														
Priplast 2033	207.0												24.2		
TCD-DM	572.0													9.9	
Bisphenol-A/H	467.2														12.2
Epoxide	OH-Zahl [mg/g KOH]														
Trimethylol-propan-di/tri-glycidylether	101.0	78.1	65.7	79.5	74.9	74.9	74.4	50.3	53.0	76.9	117.5	117.5	75.7	69.6	70.2
DGEBA	13.5	82.9	82.9	82.9	82.9	82.0	82.9	78.0	78.0	82.5	82.9	82.9	82.9	82.0	82.9
Summe	[g]	426.2	401.5	421.5	418.2	418.7	425	369.9	377.1	423.1	447.9	447.9	430.3	407.4	412.8
End-EP-Gehalt	Epoxidgehalt [eq/kg]	2.51	2.43	2.55	2.53	2.57	2.51	2.25	2.31	2.52	3.15	3.06	2.42	2.48	2.51

\*) Bisphenol-M wurde erst nach der Epoxysterminierung des Prepolymers eingelöst

Tabelle 2. Polymere

**Thixotropiermittel C**

Als Beispiel für ein Thixotropiermittel **C** auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial wurde ein Thixotropiermittel **C** gemäss Patentanmeldung EP 1 152 019 A1 in einem blockierten Polyurethan-

5 Prepolymer mit oben erwähnten Rohstoffen hergestellt:

**Trägermaterial: Blockiertes Polyurethan-Prepolymer C1:**

600.0 g eines Polyetherpolyols (3000 Dalton; OH-Zahl 57 mg/g KOH)  
10 wurden unter Vakuum und Rühren bei 90°C mit 140.0 g IPDI zum Isocyanat-terminierten Prepolymer umgesetzt, bis der Isocyanatgehalt konstant blieb. Anschliessend wurden die freien Isocyanatgruppen mit Caprolactam (2% Überschuss) blockiert.

**15 Harnstoffderivat (HSD1) in blockiertem Polyurethan-Prepolymer:**

Unter Stickstoff und leichtem Wärmen wurden 68.7 g MDI-Flocken in 181.3 g des oben beschriebenen blockierten Prepolymeres eingeschmolzen. Danach wurden während zwei Stunden unter Stickstoff und schnellem Rühren 40.1 g N-Butylamin gelöst in 219.9 g des oben beschriebenen blockierten  
20 Prepolymers zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe der Aminlösung wurde die weisse Paste für weitere 30 Minuten weitergerührt. So wurde nach dem Abkühlen eine weisse, weiche Paste erhalten, welche einen freien Isocyanatgehalt von < 0.1% aufwies (Anteil Harnstoffderivat ca. 20%).

**25 Beispiel-Zusammensetzungen**

Als Beispiele wurden diverse Klebstoffzusammensetzungen gemäss Tabelle 3 und 4 hergestellt.

Als Vergleich zu den erfindungsgemässen Beispielzusammensetzungen **Z-01** bis **Z-09** wurden als nicht erfindungsgemässe Beispiele **Ref-01**  
30 der hochstrukturelle Epoxidklebstoff Betamate®-1493 (kommerziell erhältlich von Dow-Automotive, Freienbach, Schweiz), **Ref-02** und **Ref-03**, sowie **X-01** bis **X-04** herangezogen.

Die Klebstoffe wurden nach Applikation auf elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) bei 50°C während 30 Minuten im Ofen bei 180°C ausgehärtet. Alle Prüfungen erfolgten einen Tag nach Abkühlung der Verklebung auf Raum-

5 temperatur.

	<b>Z-01</b>	<b>Z-02</b>	<b>Z-03</b>	<b>Z-04</b>	<b>Z-05</b>	<b>Z-06</b>	<b>Z-07</b>	<b>Z-08</b>	<b>Z-09</b>
<b>A-VM1 [g]</b>	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6
<b>B-01 [g]</b>	36.0								
<b>B-02 [g]</b>		36.0							
<b>B-03 [g]</b>			36.0						
<b>B-04 [g]</b>				36.0					
<b>B-05 [g]</b>					36.0				
<b>B-06 [g]</b>						36.0			
<b>B-07 [g]</b>							36.0		
<b>B-08 [g]</b>								36.0	
<b>B-09 [g]</b>									36.0
<b>C [g]</b>	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Dicyanamid ( <b>D</b> ) [g]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.4	4.4	4.6
Füllstoffgemisch( <b>E</b> ) [g]	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Hexandioldiglycidyl- ether ( <b>F</b> ) [g]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ED-506( <b>F</b> ) [g]	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
ZSF [MPa]	19.0	19.6	20.6	21.5	18.5	20.7	19.0	19.7	22.5
BE <sup>1</sup> bei 50°C [J]	13.7	14.7	14.2	15.6	12.9	15.2	14.2	12.1	15.3
BE <sup>1</sup> bei 23°C [J]	14.5	15.0	14.2	15.6	13.3	14.9	14.4	14.5	15.8
BE <sup>1</sup> bei 0°C [J]	13.7	14.1	12.9	15.1	14.5	14.4	15.2	13.2	13.2
BE <sup>1</sup> bei -20°C [J]	11.9	11.6	11.1	12.9	11.5	11.7	13.3	12.7	13.2
BE <sup>1</sup> bei -40°C [J]	10.7	9.9	10.2	10.0	9.1	9.6	10.4	10.9	11.9

Tabelle 3. Erfindungsgemässe Zusammensetzungen.

	<b>Ref-01</b>	<b>Ref-02</b>	<b>Ref-03</b>	<b>X-01</b>	<b>X-02</b>	<b>X-03</b>	<b>X-04</b>
<b>A-VM1 [g]</b>		55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6
<b>P-01 [g]</b>		18.0	36.0				
<b>P-02 [g]</b>				36.0			
<b>P-03 [g]</b>					36.0		
<b>P-04 [g]</b>						36.0	
<b>P-05 [g]</b>							36.0
<b>C [g]</b>		21.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
<b>Dicyanamid (D) [g]</b>		4.0	4.6	4.6	4.6	4.5	4.5
<b>Füllstoffgemisch(E) [g]</b>		22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
<b>Hexandiol diglycidyl-ether (F) [g]</b>		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
<b>ED-506(F) [g]</b>		2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
<b>ZSF [MPa]</b>	19.9	19.8	20.3	13.2	21.0	19.6	19.9
<b>BE<sup>1</sup> bei 50°C [J]</b>	18.0	14.3	13.8	12.9	9.0	9.7	15.0
<b>BE<sup>1</sup> bei 23°C [J]</b>	17.8	14.4	13.6	13.4	12.5	10.1	13.8
<b>BE<sup>1</sup> bei 0°C [J]</b>	16.2	14.0	12.5	11.6	7.2	10.4	12.0
<b>BE<sup>1</sup> bei -20°C [J]</b>	4.2	11.9	10.3	10.1	5.3	8.7	11.6
<b>BE<sup>1</sup> bei -40°C [J]</b>	0.5	6.0	5.5	2.9	0.6	2.3	0.4

Tabelle 4. Referenz- und Gegenbeispiele.

**Prüfmethoden:**

5

**Zugscherfestigkeit (ZSF) (DIN EN 1465)**

Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit dem Mass 100 x 25 x 0.8mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 25 x 10mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die Zuggeschwindigkeit betrug 10mm/Min.

10

**Schlagschälarbeit (ISO 11343)**

Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit dem Mass 90 x 25 x 0.8mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 25 x 30mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die  
5 Zuggeschwindigkeit betrug 2 m/s. Als Bruchenergie in Joule wird die Fläche unter der Messkurve (von 25% bis 90%, gemäss DIN 11343) angegeben.

**Resultate:**

10 Die Resultate der Klebstoffformulierungen in Tabellen 3 und 4 zeigen, dass mit den erfindungsgemässen Zusammensetzungen (**Z-01** bis **Z-09**) die Kombination von hoher Festigkeit und hoher Schlagzähigkeit sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei tiefen Temperaturen bis -40°C erreicht werden kann.

15

Das Referenzbeispiel **Ref-01** (Betamate®-1493, Dow Automotive) zeigt zwar gute Schlagzähigkeitsfestigkeiten bei Temperaturen über 0°C, weist aber bei tiefen Temperaturen, d.h. unter 0°C im Vergleich zu den erfindungsgemässen Klebstoffen bedeutend tiefere Werte auf.

20

Das Referenzbeispiel **Ref-02** enthält mit Polymer **P-01** ein Epoxidgruppen-terminiertes Polymer ohne phenolische Strukturelemente. Dieses Beispiel zeigt zwar im Vergleich zu **Ref-01** erheblich verbesserte Schlagzähigkeitswerte bei Temperaturen bis -20°C, diese fallen jedoch bei tieferen Temperaturen im Vergleich zu den erfindungsgemässen  
25 Zusammensetzungen markant ab.

25

Das Referenzbeispiel **Ref-03** ist mit **Ref-02** vergleichbar, enthält jedoch einerseits einen höheren Anteil des Epoxidgruppen-terminierten Polymers **P-01** und andererseits einen tieferen Gehalt an Thixotropiermittel **C**. Die erhaltenen Werte sind vergleichbar mit denjenigen, welche mit der  
30 Klebstoff-Formulierung **Ref-02** erhalten wurden.

30

Die nicht erfindungsgemässen Zusammensetzungen **X-01** bis **X-04** enthalten jeweils die Polymere **P02** bis **P05**. **X-01** zeigt eine speziell bei tiefen



33 / 43

Temperaturen deutliche Reduktion der Schlagzähigkeit. **X-02** bis **X-04** weisen anstelle der Phenol-Strukturelemente solche von aliphatische Diolen herrührende Strukturelemente auf. **X-02** bis **X-04** weisen ebenfalls alle eine starke Verminderung der Schlagzähigkeit auf, insbesondere bei tiefen

5 Temperaturen.

Die in Tabelle 3 zusammengefassten erfindungsgemässen Zusammensetzungen **Z-01** bis **Z-09** zeigen alle gute Bruchenergien. Während die übrigen mechanischen Werte wie Zugscherfestigkeit erhalten bleiben, sind im

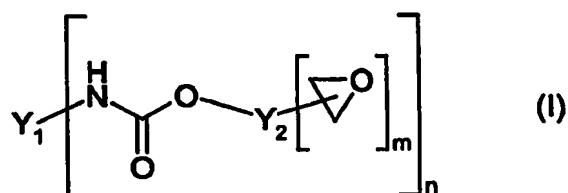
10 Vergleich zu den Referenzbeispielen aus Tabelle 4 besonders die Werte bei Temperaturen zwischen 0°C und -40°C stark verbessert. Dabei ist der positive Effekt im wesentlich unabhängig von den eingesetzten Diisocyanaten und Bisphenolen.

**Patentansprüche**

1. Zusammensetzung umfassend  
mindestens ein Epoxid-Addukt **A** mit durchschnittlich mehr als einer  
Epoxidgruppe pro Molekül;

5

mindestens ein Polymer **B** der Formel (I)



wobei

$Y_1$  für einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen  
terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren  
nach dem Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen steht;

10

$Y_2$  für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre  
Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen,  
aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen  
der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht;

15

$n = 2, 3$  oder  $4$  ist;

$m = 1, 2$  oder  $3$  ist;

20

und mindestens ein aromatisches Strukturelement aufweist,  
welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden  
ist;

25 mindestens ein Thixotropiermittel **C**, auf Basis eines Harnstoffderivates in  
einem nicht-diffundierenden Trägermaterial;

sowie

mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird.

5

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxid-Addukt A, erhältlich ist aus der Reaktion

von mindestens einer Dicarbonsäure und mindestens einem Diglycidylether;

10

oder

von mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder von mindestens einem aromatischen Alkohol und mindestens einem Diglycidylether.

- 15 3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure eine dimere Fettsäure, insbesondere mindestens eine dimere C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> Fettsäure, ist und der Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether ist.

20

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (=Bisphenol-S), Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Naphthohydrochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan, 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-M), 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,4-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-P) sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen und der Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether ist.

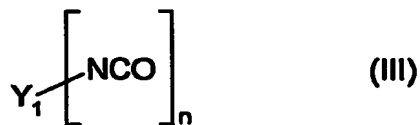
25  
30

5. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer B in Epoxidharzen löslich oder dispergierbar ist.

5

6. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer B aus der Reaktion eines Monohydroxyepoxids der Formel (II) und eines Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren der Formel (III)

10



erhältlich ist.

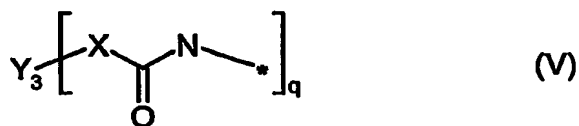
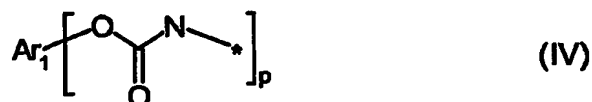
7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Herstellprozess des Polyurethanprepolymers der Formel (III) mindestens ein Polyisocyanat, mindestens ein, gegebenenfalls substituiertes, Polyphenol und mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer verwendet wird.

15

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das der Formel (III) zugrunde liegende Isocyanat-reaktive Polymer ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe der Polyoxyalkylenpolyole, Polyhydroxyterminierte Polybutadienpolyole, Styrol-Acrylnitril gepfropfte Polyetherpolyole, Polyhydroxyterminierte Acrylonitril/Butadien-Copolymere, Polyesterpolyole und Polycarbonatpolyole ist.

25

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das der Formel (III) zugrunde liegende Isocyanat-reaktive Polymer ein  $\alpha,\omega$ -Polyalkylenglykol mit  $C_2$ - $C_8$ -Alkylengruppen oder mit gemischten  $C_2$ - $C_8$ -Alkylengruppen, insbesondere ein Polypropylenglykol oder ein Polybutylenglykol ist.
10. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 7-9, dadurch gekennzeichnet, dass das der Formel (III) zugrunde liegenden Isocyanat-reaktive Polymer ein Äquivalenzgewicht von 600 – 6'000 g/Äquivalent NCO-reaktiver Gruppe, insbesondere von 700 – 2200 g/Äquivalent NCO-reaktiver Gruppe besitzt.
11. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 7-9, dadurch gekennzeichnet, dass das der Formel (III) zugrunde liegende Polyisocyanat ein Diisocyanat, bevorzugt HDI, IPDI, TMDI, MDI oder TDI, ist.
12. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerkette des Polymers B gleichzeitig die Strukturelemente der Formel (IV) und (V)



aufweist, wobei

$p = 2, 3$  oder  $4$ , insbesondere  $p = 2$  oder  $3$ , ist;

$q = 2, 3$  oder  $4$ , insbesondere  $q = 2$  oder  $3$ , ist;

$X = S, O$  oder  $NH$ ; insbesondere  $X = O$ , ist;

$\text{Ar}_1$  einen  $p$ -valenten, gegebenenfalls substituierten, Arylrest, darstellt;

38 / 43

$Y_3$  einen q-wertigen Rest eines Isocyanat-reaktiven Polymers nach dem Entfernen der endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen darstellt und

\* die Anbindungsstelle zum Rest der Polymerkette darstellt.

5

13. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil aller Polymere **B** der Formel (I) zwischen 5 und 40 Gewichts-%, vorzugsweise zwischen 7 und 30 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung beträgt.
14. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial des Thixotropiermittels **C** ein blockiertes Polyurethanprepolymer ist.
15. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Harnstoffderivat im Thixotropiermittel **C** das Produkt der Umsetzung eines aromatischen monomeren Diisocyanaten, insbesondere 4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat, mit einer aliphatischen Aminverbindung, insbesondere Butylamin ist.
16. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Thixotropiermittels **C** 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.
17. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Harnstoffderivats 5– 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 – 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels **C**, beträgt.

39 / 43

18. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter D ein latenter Härter ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine und Aminoguanidine.

5

19. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Härters D 1 – 10 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.

10

20. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Füllstoff E vorhanden ist.

15 21. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Füllstoffs E 5 – 30 Gewichts-%, vorzugsweise 10 – 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.

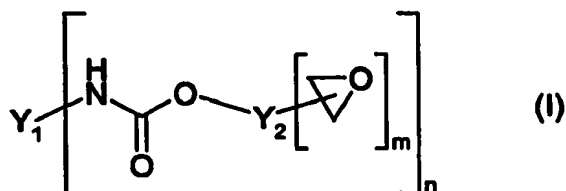
20 22. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein epoxidgruppen-tragender Reaktivverdünner F vorhanden ist.

25 23. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung nach Aushärtung eine Tieftemperatur-Bruchenergie gemessen nach DIN 11343 von mehr als 10 J bei –20°C und von mehr als 7 J bei –40°C und bevorzugt von mehr als 11 J bei –20°C und von mehr als 9 J bei –40°C, aufweist.

30

40 / 43

## 24. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator der Formel (I)



wobei

5  $Y_1$  für einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren nach dem Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen steht;

10  $Y_2$  für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht;

$n = 2, 3$  oder  $4$  ist;

15

$m = 1, 2$  oder  $3$  ist;

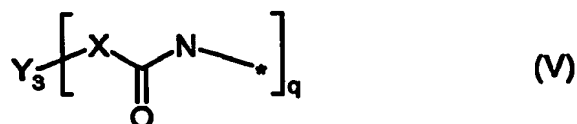
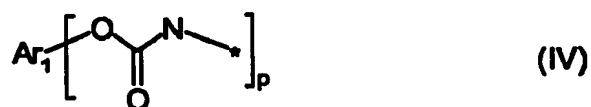
und mindestens ein aromatisches Strukturelement aufweist, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist.

20

25 25. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerkette des Schlagzähigkeitsmodifikator gleichzeitig die Strukturelemente der Formel (IV) und (V)



41 / 43



aufweist, wobei

$p = 2, 3$  oder  $4$ , insbesondere  $p = 2$  oder  $3$ , ist;

$q = 2, 3$  oder  $4$ , insbesondere  $q = 2$  oder  $3$ , ist;

5  $X = S, O$  oder  $NH$ ; insbesondere  $X = O$ , ist;

$\text{Ar}_1$  einen  $p$ -valenten, gegebenenfalls substituierten, Arylrest, darstellt;

$\text{Y}_3$  einen  $q$ -wertigen, gegebenenfalls kettenverlängerten, Rest eines Isocyanat-reaktiven Polymers nach dem Entfernen der endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen darstellt und

10 \* die Anbindungsstelle zum Rest der Polymerkette darstellt.

26. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator gemäss Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlagzähigkeitsmodifikator aus der Reaktion eines Monohydroxyepoxids der Formel (II) mit einem Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren der Formel (III) erhältlich ist, und dass in der Herstellung dieses Polyurethanprepolymers mindestens ein Polyisocyanat und mindestens ein Polyphenol und mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer eingesetzt werden.

20

27. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 23 als einkomponentiger Klebstoff.

28. Verwendung eines Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähigkeitsmodifikators gemäss einem der Ansprüche 24 – 26 in einem zwei-komponentigen Klebstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass dieser

25

42 / 43

Schlagzähigkeitsmodifikator Bestandteil der ersten Komponente ist und mindestens ein Polyamin oder mindestens ein Polymerkaptan Bestandteil der zweiten Komponente ist.

- 5 29. Verwendung gemäss Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff für das Verkleben von hitzestabilen Materialien, insbesondere von Metallen, verwendet wird.
- 10 30. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff als Rohbauklebstoff im Automobilbau verwendet wird.
- 15 31. Verfahren zum Verkleben von hitzestabilen Materialien, insbesondere von Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Materialien mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 23 kontaktiert werden und einen späteren Schritt des Aushärtens bei einer Temperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C umfasst.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/051519

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/28 C08G59/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/23466 A (GEORGIA TECH RES CORP ; LU DAOQIANG (US); WONG CHING PING (US)) 5 April 2001 (2001-04-05) page 3, lines 1-15 pages 6-8 examples 1-3	1-31
A	DE 198 58 921 A (HENKEL TEROSON GMBH) 21 June 2000 (2000-06-21) examples 1-3; table 1	1-31
X	EP 0 781 790 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 2 July 1997 (1997-07-02) example 1	24, 26
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 2004

Date of mailing of the international search report

12/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/051519

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 533 983 A (HIROSAWA FRANK N) 13 October 1970 (1970-10-13) columns 5-6; claims 1,9,10,12 column 2, lines 60-63	24
A	column 1, line 23	1-23, 27-31
X	----- GB 1 326 669 A (KOELBEL H) 15 August 1973 (1973-08-15) example 1 -----	24

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/051519

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0123466	A	05-04-2001	AU 7722300 A WO 0123466 A1 US 6740192 B1	30-04-2001 05-04-2001 25-05-2004
DE 19858921	A	21-06-2000	DE 19858921 A1 AT 277117 T AU 1975700 A BR 9916372 A CA 2355611 A1 CN 1330684 T CZ 20012245 A3 DE 59910606 D1 WO 0037554 A1 EP 1155082 A1 HU 0104671 A2 JP 2002533511 T PL 349508 A1 SK 8632001 A3 TR 200101730 T2 US 6776869 B1 ZA 200104980 A	21-06-2000 15-10-2004 12-07-2000 18-09-2001 29-06-2000 09-01-2002 14-11-2001 28-10-2004 29-06-2000 21-11-2001 28-03-2002 08-10-2002 29-07-2002 06-11-2001 22-10-2001 17-08-2004 18-09-2002
EP 0781790	A	02-07-1997	DE 19549028 A1 CA 2193934 A1 EP 0781790 A1 JP 9194814 A	03-07-1997 29-06-1997 02-07-1997 29-07-1997
US 3533983	A	13-10-1970	NONE	
GB 1326669	A	15-08-1973	DE 2043645 A1 AU 3296071 A BE 772081 A1 DE 2062068 A1 ES 394747 A1 FR 2108217 A5 NL 7112088 A NL 7117303 A ZA 7105924 A	16-03-1972 08-03-1973 02-03-1972 29-06-1972 01-03-1974 19-05-1972 07-03-1972 20-06-1972 28-06-1972

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051519

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08G18/10 C08G18/28 C08G59/28		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RESEARCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01/23466 A (GEORGIA TECH RES CORP ; LU DAOQIANG (US); WONG CHING PING (US)) 5. April 2001 (2001-04-05) Seite 3, Zeilen 1-15 Seiten 6-8 Beispiele 1-3	1-31
A	DE 198 58 921 A (HENKEL TEROSON GMBH) 21. Juni 2000 (2000-06-21) Beispiele 1-3; Tabelle 1	1-31
X	EP 0 781 790 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 2. Juli 1997 (1997-07-02) Beispiel 1	24, 26
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 5. November 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 12/11/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Marquis, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/051519

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 533 983 A (HIROSAWA FRANK N) 13. Oktober 1970 (1970-10-13) Spalten 5-6; Ansprüche 1,9,10,12	24
A	Spalte 2, Zeilen 60-63 Spalte 1, Zeile 23	1-23, 27-31
X	----- GB 1 326 669 A (KOELBEL H) 15. August 1973 (1973-08-15) Beispiel 1 -----	24

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051519

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0123466	A	05-04-2001	AU 7722300 A	30-04-2001
			WO 0123466 A1	05-04-2001
			US 6740192 B1	25-05-2004
DE 19858921	A	21-06-2000	DE 19858921 A1	21-06-2000
			AT 277117 T	15-10-2004
			AU 1975700 A	12-07-2000
			BR 9916372 A	18-09-2001
			CA 2355611 A1	29-06-2000
			CN 1330684 T	09-01-2002
			CZ 20012245 A3	14-11-2001
			DE 59910606 D1	28-10-2004
			WO 0037554 A1	29-06-2000
			EP 1155082 A1	21-11-2001
			HU 0104671 A2	28-03-2002
			JP 2002533511 T	08-10-2002
			PL 349508 A1	29-07-2002
			SK 8632001 A3	06-11-2001
			TR 200101730 T2	22-10-2001
			US 6776869 B1	17-08-2004
			ZA 200104980 A	18-09-2002
EP 0781790	A	02-07-1997	DE 19549028 A1	03-07-1997
			CA 2193934 A1	29-06-1997
			EP 0781790 A1	02-07-1997
			JP 9194814 A	29-07-1997
US 3533983	A	13-10-1970	KEINE	
GB 1326669	A	15-08-1973	DE 2043645 A1	16-03-1972
			AU 3296071 A	08-03-1973
			BE 772081 A1	02-03-1972
			DE 2062068 A1	29-06-1972
			ES 394747 A1	01-03-1974
			FR 2108217 A5	19-05-1972
			NL 7112088 A	07-03-1972
			NL 7117303 A	20-06-1972
			ZA 7105924 A	28-06-1972